

Original document

# POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION, BOARD WITH PHOTSENSITIVE FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

Patent number: JP2001312060  
Publication date: 2001-11-09  
Inventor: KATANO AKIRA; MASUDA YASUO; DOI KOSUKE; OBARA HIDEKATSU  
Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
Classification:  
- international: G03F7/023; C08K5/16; C08L61/14; G03F7/40; H01L21/027; C08G8/28  
- european:  
Application number: JP20000132408 20000501  
Priority number(s): JP20000132408 20000501

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001312060

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photoresist composition capable of forming a space pattern excellent in heat resistance with good acid generation efficiency under a thick film condition of  $\geq 3.0 \mu\text{m}$  and capable of forming a space pattern having  $\leq 0.8 \mu\text{m}$  width and a high aspect ratio with good perpendicularity and to provide a board with a photosensitive film and a resist pattern forming method. SOLUTION: The positive type photoresist composition contains an alkali-soluble novolak resin in which part of the hydrogen atoms of all hydroxyl groups have been substituted by 1,2-naphthoquinonediazidosulfonyl groups and an acid generating agent.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-312060

(P2001-312060A)

(43)公開日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/023	5 1 1	G 0 3 F 7/023	5 1 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/16		C 0 8 K 5/16	2 H 0 9 6
C 0 8 L 61/14		C 0 8 L 61/14	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40	5 0 1 4 J 0 3 3
	5 1 1		5 1 1

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-132408(P2000-132408)	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成12年5月1日(2000.5.1)	(72)発明者	片野 彰 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 京応化工業株式会社内
		(72)発明者	増田 靖男 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 京応化工業株式会社内
		(74)代理人	100057874 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 3. 0  $\mu$ m以上の厚膜条件下で、耐熱性に優れ、酸の発生効率がよいスペースパターンの形成が可能で、幅0. 8  $\mu$ m以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、および酸発生剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、および酸発生剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定によるポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）が4000～5000であり、分散度[重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）]が3.0以下であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、全フェノール性水酸基の水素原子の3.0～5.0モル％が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されていることを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項4】 前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール系モノマーの含有量が1重量％以下で、かつダイマーの含有量が4重量％以下であるフェノールノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した膜厚3.0μm以上の感光性膜が、基板上に形成されていることを特徴とする感光性膜付基板。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を用いて基板上に形成した膜厚6.0μm以上の感光性膜に、i線（365nm）を光源に用いた選択的露光を行い、パターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項7】 前記パターンは、幅0.8μm以下のスペースパターンであることを特徴とする請求項6に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項8】 （1）請求項6または7に記載の形成されたパターンの全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、（2）加熱処理を行いパターン表面から拡散する酸の作用により前記酸架橋性材料のパターンに接する部分を架橋させる工程、および（3）現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のパターンのスペース幅より狭い幅のパターンを形成する工程、を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項9】 （1）請求項6または7に記載の形成されたパターンの全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、（2）紫外線照射による全面露光または選択的露光を行い、パターン表面

あるいは内部に酸を発生させる工程、（3）加熱処理を行いパターン表面から拡散する酸の作用により前記酸架橋性材料のパターンに接する部分を架橋させる工程、および（4）現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のパターンのスペース幅より狭い幅のパターンを形成する工程、を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、ポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法に関するものであり、とくに厚膜条件で、垂直性に優れたパターンの形成を必要とする巨大磁気抵抗（GMR：Giant Magnetoresistive）ヘッド、磁気抵抗（MR：Magnetoresistive）ヘッド等の磁気ディスク装置用の磁気ヘッドの製造工程に好適なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまで、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基含有化合物とからなるホトレジスト組成物は、i線（365nm）を用いたホトリソグラフィ技術において、解像性、感度、耐エッチング性に優れることから半導体素子や液晶素子の製造に十分実用に供してきているが、厚膜プロセスを必要とする製造分野、例えば、GMRヘッドやMRヘッド等の磁気ヘッド、とくに記録ヘッド（磁気ヘッド）の上部磁極を形成する分野などにおいては、3.0μm以上、とくに6.0～8.0μm程度の厚膜条件下で幅0.8μm以下の高アスペクト比のスペースパターンを、垂直性よく形成することが必要とされており、従来のi線用のポジ型ホトレジスト組成物を用いて、このような厚膜条件下で高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することは困難とされている。

【0003】また、特開平2-63059号公報、特開平5-166717号公報、特開平5-241348号公報、特開平6-250379号公報、特開平7-124422号公報、特開平7-281449号公報、特開平9-270377号公報、特開平10-73927号公報、特開平10-163093号公報、特開平11-204399号公報、特開平11-283905号公報、および特開平11-283910号公報には、低アスペクト比のスペースパターン表面に第2のレジスト被膜を形成し、加熱処理して上記スペースパターン内部より拡散する酸の作用により、上記第2のレジスト被膜を不溶化（架橋）させることにより、膜厚0.5～1.5μm程度の薄膜条件で、幅が0.5μm以下のスペースパターンを形成することのできる技術が開示されている。

10

20

30

40

50

【0004】しかし、3.0  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6.0～8.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件下では、耐熱性に優れるスペースパターンの形成が困難で、加熱処理中に膜収縮が起こり垂直性のよいスペースパターンを形成することは困難であった。また、3.0  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6.0～8.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件下では、酸の発生効率が悪く、架橋が思うように進行しない問題があった。さらに、酸の発生効率を高めるために上記加熱処理を高温で行うと、磁気ヘッドを構成する他の素子部分に熱的劣化を与える問題があった。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、3.0  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6.0～8.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件下で、耐熱性に優れ、また酸の発生効率がよいスペースパターンの形成が可能で、幅0.8  $\mu\text{m}$ 以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究した結果、前記の課題を解決することを得た。

【0007】すなわち、本発明は、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、および酸発生剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0008】また、本発明は、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が4000～5000であり、分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]が3.0以下であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0009】また、本発明は、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、全フェノール性水酸基の水素原子の3.0～5.0モル%が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されていることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0010】また、本発明は、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール系モノマーの含有量が1重量%以下で、かつダイマーの含有量が4重量%以下であるフェノールノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0011】また、本発明は、前記のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した膜厚3.0  $\mu\text{m}$ 以上の感光性膜が、基板上に形成されていることを特徴とする感光性膜付基板を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記のポジ型ホトレジスト組成物を用いて基板上に形成した膜厚6.0  $\mu\text{m}$ 以上の感光性膜に、i線(365nm)を光源に用いた選択的露光を行い、スペースパターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供するものである。

【0013】また、本発明は、前記パターンは、幅0.8  $\mu\text{m}$ 以下のスペースパターンであることを特徴とする前記のレジストパターンの形成方法を提供するものである。

【0014】また、本発明は、(1)前記の形成されたパターンの全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、(2)加熱処理を行いパターン表面から拡散する酸の作用により前記酸架橋性材料のパターンに接する部分を架橋させる工程、および(3)現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のパターンのスペース幅より狭い幅のパターンを形成する工程、を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供するものである。

【0015】また、本発明は、(1)前記の形成されたパターンの全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、(2)紫外線照射による全面露光または選択的露光を行い、パターン表面あるいは内部に酸を発生させる工程、(3)加熱処理を行いパターン表面から拡散する酸の作用により前記酸架橋性材料のパターンに接する部分を架橋させる工程、および(4)現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のパターンのスペース幅より狭い幅のパターンを形成する工程、を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供するものである。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂

本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されたものである。(A)成分は、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応により合成された重縮合生成物と、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応により合成され得る(特開平10-97066号公報参照)。

【0017】その場合に用いられるフェノール化合物には、アルキル基が1～3個核置換したフェノール化合物を用いることが好ましく、例えば、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノールなどを挙げることができる。とくに好適なノボラック樹脂は、m-クレゾール

ル；p-クレゾールおよび3，4-キシレノールから選ばれる少なくとも1種；2，3，5-トリメチルフェノールおよび3，5-キシレノールから選ばれる少なくとも1種を用いて合成したノボラック樹脂であり、これら複数のフェノール化合物を用いて合成したノボラック樹脂は、3.0  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6.0～8.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件下で、耐熱性に優れる幅0.8  $\mu\text{m}$ 以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成する場合に好適である。中でもとくに、m-クレゾール、p-クレゾール、および2，3，5-トリメチルフェノールを用いて合成された（A）アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、感度、解像性、およびスペースパターン断面形状の垂直性に優れて好ましい。

【0018】また、（A）成分は、全フェノール系構成単位中、m-クレゾール系単位を25～55モル%；p-クレゾール系単位および3，4-キシレノール系単位から選ばれる少なくとも1種を15～45モル%；2，3，5-トリメチルフェノール系単位および3，5-キシレノール系単位から選ばれる少なくとも1種を15～45モル%の範囲で含有することが好ましい。m-クレゾール系単位が25モル%未満であると、感度および耐熱性が劣る傾向があり、55モル%を超えると膜減りが大きくなる傾向がある。また、p-クレゾール系単位および3，4-キシレノール系単位から選ばれる少なくとも1種の構成単位が15モル%未満であると、解像性が低下する傾向があり、45モル%を超えると感度および耐熱性が劣り、スカムが発生する傾向がある。また、2，3，5-トリメチルフェノール系単位および3，5-キシレノール系単位から選ばれる少なくとも1種の構成単位が15モル%未満であると、スペースパターン（レジストパターン）断面形状の垂直性および耐熱性が劣る傾向があり、45モル%を超えると感度が著しく低下する傾向がある。

【0019】前記縮合剤としては、従来からフェノールノボラック樹脂の合成に用いられてきたアルデヒド類、およびケトン類が挙げられ、中でもアルデヒド類、特にホルムアルデヒドが好適に用いられる。フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応を行った後は、公知の分別操作により、低分子量域のカットを行い、ポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）が4000～5000であり、分散度[重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn）]が3.0以下のフェノールノボラック樹脂とする。

【0020】なお、このとき、フェノール系モノマーの含有量が1重量%以下で、かつダイマーの含有量が4重量%以下となるように分別操作を行うことが好ましい。フェノール系モノマーおよびダイマーの含有量がこの範囲を超えるとスペースパターン断面形状の垂直性が劣り、現像後の基板上に残渣（スカム）を発生させ、また耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。なお、フ

ェノール系モノマーおよびダイマーの含有量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定の結果から確認することができる。つまり、GPCチャートからは、合成したフェノールノボラック樹脂の分子量分布を確認することができ、フェノール系モノマーおよびダイマーの溶出時間に該当するピークの強度比を測定することにより、それぞれの含有量を算出することができる。なお、フェノール系モノマーおよびダイマーの溶出時間は、測定手段により異なるため、カラム、溶離液、流量、温度、検出器、サンプル濃度、注入量、測定器等の特定が重要である。なお、本発明においては、下記の測定手段を用いることにより、フェノール系モノマーの溶出時間は23～25分付近に、ダイマーの溶出時間は21～22分付近に、それぞれ帰属できる。

【0021】[本発明におけるGPCの測定手段]

（1）試料20mgをTHF10mlに溶解し、試料溶液を調整する。

（2）（1）の試料溶液10  $\mu\text{l}$ を下記のGPC測定装置に注入し、28分間流してUV波長 $\lambda=280\text{nm}$ 付近で検出される試料の溶出時間を測定した。

（測定装置）ガードカラム（製品名「KF-G」；Shodex社製）と3本の分離カラム（6  $\mu\text{m}$ 粒径のスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ8  $\mu\text{m}$ （径） $\times$ 300mm（長さ）、製品名「KF-801」；Shodex社製）を備え、分離カラム温度は、オープンを使用して40℃に設定したGPC測定装置（製品名「GPC SYSTEM 11」；Shodex社製）を用い、テトラヒドロフラン（THF）の溶離液の送液速度は、1.0ml/minの条件で行った。

【0022】また、前記フェノールノボラック樹脂とのエステル化反応に使用され得る1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、例えば、1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド化合物等のハロゲン化物が挙げられる。

【0023】エステル化反応は、全フェノール性水酸基の水素原子の3.0～5.0モル%が、1，2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されていることが好ましく、3.0モル%未満ではスペースパターン上部が広がり、また未露光部分の膜減り傾向が大きいため好ましくなく、5.0モル%を超えると解像性が低下し、スペースパターン上部が広がることで断面形状の垂直性が悪くなり、また感度の劣化を起こす傾向もあり、好ましくない。

【0024】（A）成分は、とくに制限されるものではないが、3.0  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6.0～8.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件において、幅0.8  $\mu\text{m}$ 以下のスペースパターンを垂直性よく形成するためには、ポリスチレン換

算重量平均分子量(Mw)が4000~5000、分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]が3.0以下であること、好ましくはMwが4100~4500、Mw/Mnが2.2~2.8であることが好ましい。

【0025】Mwが4000未満であるとスペースパターン上部が広がることで断面形状の垂直性が悪くなり、現像時に顕著な未露光部の膜減りが起こり、解像性および耐熱性が劣る傾向がある。また、Mwが5000を越えると、同様にスペースパターンの断面形状の垂直性が悪くなり、解像性が劣化し、感度も低下する傾向にある。また、Mw/Mnが3.0を越えるとスペースパターン上部が広がり、解像性が劣化し、スペースパターン断面形状の垂直性が悪くなる傾向にある。この傾向は、とくに露光時の光の焦点がプラス側にずれた場合(焦点がレジスト被膜の底部側にずれた場合)に顕著にみられ、結果として焦点深度幅特性は低下する。

#### 【0026】(B)高沸点有機溶剤

また、本発明では、所望により沸点が200~350℃程度の高沸点有機溶剤の中から選ばれる少なくとも1種を配合することにより、レジスト被膜のバルク効果すなわち膜密度の偏りを小さくすることができ、ポジ型ホトレジスト組成物を用いて、表面に段差のある基板上に厚膜のレジスト被膜を形成した場合でも、垂直性に優れるスペースパターンを形成することができ好ましい。また、プリベーク処理、および露光後加熱(PEB)処理の条件(加熱時間、加熱手段など)によらずに、良好なスペースパターンの形成が可能となり好ましい。

【0027】(B)高沸点有機溶剤としては、例えば酢酸ベンジル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸メチル、サリチル酸ベンジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、γ-ブチロラクトン、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-エチルヘキサ酸、カプリル酸、カプロン酸、カテコール、オクチルフェノール、N-メチルピロリドン等を挙げることができ

る。これらは単独でも、また2種以上混合して用いてもよい。中でも沸点が250~350℃のものが好ましく、とくにサリチル酸ベンジルは好適である。(B)高沸点有機溶剤の配合量は、上記(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂、および所望により配合される下記(D)増感剤の合計量に対して、3~15重量%、とくに6~12重量%が好ましく、3重量%未満であると、上記の現象を抑える効果に乏しく、15重量%を超えると、スペースパターン上部が広がるなどにより断面形状の垂直性が悪くなり好ましくない。

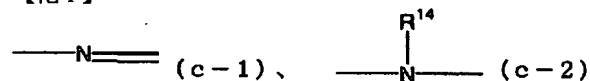
#### 【0028】(C)密着性向上剤

本発明では、基板との密着性を上げるために、特開昭62-262043号公報、特開平11-223937号公報などに記載されている密着性向上剤を配合してもよい。例えば、6-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6-エチル-8-ヒドロキシキノリン、5-メチル-8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、8-アセチルオキシキノリン、4-ヒドロキシブテリジン、2,4-ジヒドロキシブテリジン、4-ヒドロキシブテリジン-2-スルホン酸、2-エチル-4-ヒドロキシブテリジン、2-メチル-4-ヒドロキシブテリジン、1,10-フェナントロリン、5,6-ジメチル-1,10-フェナントロリン、3,8-ジメチル-1,10-フェナントロリン、3,8-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン、5-カルボキシ-1,10-フェナントロリン、5,6-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン、1,10-フェナントロリン-5-スルホン酸、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル、2,2'-ビピリジル、2,2'-ビピリジル-5-カルボン酸、5,5'-ジクロロ-2,2'-ビピリジル、3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジル、3,3'-ジメルカプト-2,2'-ビピリジル等が挙げられる。

【0029】また、とくに環上に、下記一般式(c-1)および(c-2)で表される結合から少なくとも1つと、下記一般式(c-3)で表される結合から少なくとも1つとを有する芳香族性の複素環化合物を配合することにより、ポジ型ホトレジスト組成物の基板に対する接着性を著しく高めることができる。

#### 【0030】

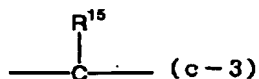
##### 【化1】



【0031】(式中、R<sup>14</sup>は、水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基を表す)

#### 【0032】

##### 【化2】



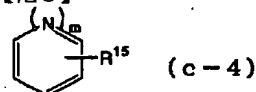
【0033】(式中、 $\text{R}^{15}$  は、水酸基または水酸基が置換した炭素原子数1～5の直鎖または分枝状のアルキル基を表す)

【0034】前記複素環化合物としては、例えば「有機化合物構造式インデックス」(昭和52年12月20日発行、丸善(株))のpp. 362-401に記載されているインドール系化合物、インドリン系化合物、インジゴ系化合物等の窒素1原子の5員環骨格を有するもの；ピリジン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノリン系化合物、イソキノリン系化合物、アクリジン系化合物、ベンゾキノリン系化合物、ナフトキノリン系化合物、フェナントリン系化合物等の窒素1原子の6員環骨格を有するもの；ピラゾール系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物等の窒素2原子の5員環骨格を有するもの；ジアジン系化合物、ヒドロピリジン系化合物、ベンゾジアジン系化合物、ジベンゾジアジン系化合物等の窒素2原子の6員環骨格を有するもの；トリアゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の窒素3原子の5員環骨格を有するもの；トリアジン系化合物等の窒素3原子の6員環骨格を有するもの；テトラゾール、ペンテトラゾール等の窒素4原子の5員環骨格を有するもの；1, 2, 4, 5-テトラジン等の窒素4原子の6員環骨格を有するもの；その他プリン系化合物、プテリジン系化合物、アロキサジン系化合物、2H-ピロール等が挙げられる。これらの中でも、下記一般式(c-4)で表される化合物は、スカムの発生を抑制し、かつ基板に対する

接着性に優れたポジ型ホトレジスト組成物を提供できる点で好ましく、とくに2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジンは好ましい。

【0035】

【化3】



【0036】(式中、 $m$ は1～3の整数を表し、 $\text{R}^{15}$ は前記と同様の意味を表す)

【0037】(C)密着性向上剤の添加量は、前記

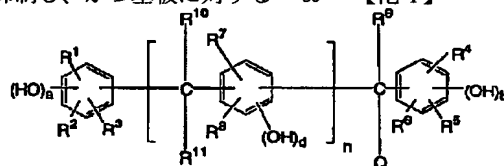
(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂、および所望により配合される下記(D)増感剤の合計量に対して、0.1～1.0重量%、とくに0.2～0.5重量%が好ましく、0.1重量%未満であると、ポジ型ホトレジスト組成物の基板に対する接着性の向上効果が十分でなく、1.0重量%を超えると、解像性の低下とスペースパターン上部が広がる傾向が大きく、また現像後の基板に若干スカムを発生させる傾向があるため、好ましくない。

【0038】(D)増感剤

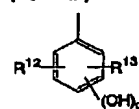
また、本発明では、所望により(D)増感剤を配合することができる。本発明で用いることのできる増感剤としては、とくに制限はなく、ポジ型ホトレジスト組成物において増感剤として通常用いられ得るものの中から任意に選ぶことができる。例えば下記一般式(d-1)で表されるフェノール化合物を使用することができる。

【0039】

【化4】



(d-1)



(d-2)

【0040】(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、またはシクロアルキル基を表し； $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を表し；Qは水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、 $\text{R}^9$ と結合し、炭素原子鎖3～6のシクロ環、または下記の化学式(d-2)で表される残基

【0041】

【化5】

【0042】(式中、 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、またはシクロアルキル基を表し； $c$ は1～3の整数を示す)を表し； $a$ 、 $b$ は1～3の整数を表し； $d$ は0～3の整数を表し； $n$ は0～3の整数を表す)

【0043】上記一般式(d-1)で表されるフェノール化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニ

ルメタン、1, 4-ビス[1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]ベンゼン、2, 4-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-6-メチルフェノール、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、2, 6-ビス[1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-メチルフェノール、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]レゾルシン、4, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)ピロガロール、4, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)ピロガロール、2, 6-ビス(3-メチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン等が挙げられる。またその他、6-ヒドロキシ-4a-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-9-1'-スビロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン、6-ヒドロキシ-5-メチル-4a-(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-1'-スビロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン等も用いることができる。これらの(D)増感剤は、単独でも、または2種以上を混合して用いてもよく、中でも1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンとビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンとの組合せは、高感度化とスペースパターンの垂直性に優れる点で好ましい。(D)増感剤の配合量は、上記(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂に対して、10~25重量%、好ましくは15~20重量%の範囲で添加されるのが好ましい。

#### 【0044】(E)酸発生剤

また、本発明では、(E)酸発生剤を配合する。本発明で用いることのできる(E)酸発生剤としては、とくに制限はなく、加熱処理や放射線の照射により分解して酸を発生させるものであれば用いることができる。なお、実際の製造プロセスへの適用を考えた場合、本発明のポジ型ホトレジスト組成物と同じi線(365nm)の照射により酸を発生させる化合物が好ましい。このような

(E)酸発生剤としては、例えば、特開平5-107755号公報に記載されているようなトリアジン系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、オニウム塩系酸発生剤などが挙げられ、中でも、3-(メチルスルホニル)オキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4(3H)オンが、加熱処理、紫外線照射のいずれにおいても酸発生効果に優れ、酸架橋性材料を効率良く架橋させることができる点で好ましく、さらに本発明のポジ型ホトレジスト組成物の特性に対する影響がほとんどないことから好ましい。(E)酸発生剤の配合量は、その種類にもよるが、組成物(全固形分)に対し、おおそ0.01~5.0重量%、好ましくは0.1~1.0重量%の範囲で選ぶのが好ましい。

#### 【0045】各種添加成分

本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、解像度、露光余裕度、残膜率の向上を目的として、p-トルエンスルホン酸クロライド(PTSC)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、1, 4-ビス[1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン等を、組成物に対しそれぞれ0.01~10重量%程度の範囲内で添加してもよい。

【0046】また本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ-3-メチル-1-フェニル-4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノ-4'-エトキシアゾベンゼン、4, 4'-ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、またストリエーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC-430、FC431(商品名、住友3M(株)製)、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名、トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックR-08(大日本インキ化学工業(株)製)等のフッ素系界面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

#### 【0047】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、

(A)成分~(E)成分、および必要に応じて添加される各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテ-



ト、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。とくにアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類が好ましい。なお、溶剤は単独で用いても良いが、3.0  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6.0～8.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件で良好な成膜性を得るため、2種以上の溶剤を組合せて用いてもよい。

【0048】本発明のポジ型ホトレジスト組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、Si、銅、鉄-ニッケル合金等の基板上に、上記(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂、上記(E)酸発生剤、および必要に応じて添加される各種添加成分を前記したような適当な溶剤に溶かした溶液をスピナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで365nm付近の波長の光を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯を用い、所望のマスクパターンを介して露光する。次にPEB（露光後加熱）処理を行い、これを現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬するなどして露光部を溶解除去することにより、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0049】次に、形成されたスペースパターンの全面に酸架橋性材料の被膜を形成するが、所望により、前記被膜を形成する前に、前記スペースパターンに対して全面露光または選択的露光を行ってもよい。あるいは、前記被膜を形成した後に、全面露光または選択的露光を行ってもよい。露光に用いる波長は、スペースパターン中の酸発生剤が酸を発生させる波長であればよく、用いる酸発生剤の種類に応じて適当なものをを用いればよい。酸架橋性材料の被膜を形成した後は、加熱処理を行い、スペースパターン表面から拡散する酸の作用により前記酸架橋性材料のスペースパターンに接する部分を架橋させる。ここで、使用される酸架橋性材料としては、酸によって架橋反応を起こす水溶性の樹脂、および酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤を含んでなるものであれば好ましい。ここで用いられる好適な水溶性の樹脂は、例えばポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレニミン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニル

アミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性ウレタン、水溶性フェノール、水溶性エポキシ、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドおよびこれらの塩の1種、または2種以上の混合物が挙げられる。また、前記水溶性の架橋剤は、とくに限定はなく、例えばメラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体等のメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体等の尿素系架橋剤、イソシアネート、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤等が挙げられるが、これらの1種類あるいは2種類以上の混合物として用いることができる。さらに、酸架橋性材料に、界面活性剤を添加するのがストリーション防止の点で好ましい。例えば、メガファックR-08が挙げられる。次に、架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除去可能な現像液を用いて、架橋していない領域の前記酸架橋性材料を溶解させることで、酸架橋性材料の被膜を形成する前のスペースパターンのスペース幅より狭い幅のスペースパターンを形成することができる。なお、前記現像液としては、とくに限定はなく、下地のスペースパターンを溶解させない範囲で、水、水とアルコール類とを混合した溶液、または水溶性の有機溶媒の単独あるいは水との混合溶液などを用いればよい。例えば、前記アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等を用いることが適当であり、前記水溶性の有機溶媒には、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、およびアセトン等が挙げられる。

#### 【0050】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。なお、ポジ型ホトレジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

(1) 断面形状評価：試料をスピナーを用いて、鉄-ニッケル合金基板上に塗布し、これをホットプレート上で100℃、90秒間乾燥して膜厚6.0  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。次いで、この膜に、マスク寸法0.35  $\mu\text{m}$ のマスク（0.35  $\mu\text{m}$ 幅のスペースパターン形成用）を介し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン社製、NA=0.50）を用いて、0.50  $\mu\text{m}$ 幅のスペースパターンにパターン底部が仕上がるようにバイアスをかけて露光したのち、100℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行った。次いで、現像操作として、23℃の2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を基板上に適用し、60秒間保持した後、スピナーの回転により振り切りを行った。この現像操作を5回繰り返した後、30秒間水洗し、乾燥して、パターン底部の寸法が0.50  $\mu\text{m}$ 幅のスペースパターンを形成した。次いで、酸架橋性材料の溶液を前記スペースパターン上全面にスピナー塗布して、85℃で70秒間乾燥処理を行い、膜厚

0.25  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次に、120℃で90秒間の加熱処理を行い、その後、純水で洗浄した後、90℃で90秒間の加熱処理を行って得られるスペースパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真にて観察し、スペースパターン底部の寸法を測定した。また、パターン中部（パターン底部から膜厚方向に高さが3.5  $\mu\text{m}$ のところ）の幅（M）に対するパターン底部の幅（B）の比率（B/M）が、 $0.70 \leq (B/M) \leq 1.0$ のものを◎、 $0.65 \leq (B/M) < 0.70$ のものを○、 $(B/M) < 0.65$ のものを△、0.50  $\mu\text{m}$ 幅のスペースパターンにパターン底部が形成できなかったものを××として表した。なお、スペースパターンの断面形状を表す模式図を図1に示した。なお、図1において、1は基板、2はレジスト塗膜、3はスペースパターン、4酸架橋性材料膜である。

【0051】（合成例1） アルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成

（m-クレゾール/p-クレゾール/2, 3, 5-トリメチルフェノール=35/40/25（モル比）、 $M_w=4200$ 、 $M_w/M_n=2.3$ 、全フェノール性水酸基の水素原子に対する1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基の置換率=3.8モル%）

1. 分別操作による重量平均分子量（ $M_w$ ）、分散度（ $M_w/M_n$ ）の制御  
m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3, 5-トリメチルフェノール（モル比35:40:25）とホルマリンとの脱水縮合反応により合成した重縮合生成物（a）（ $M_w=2600$ 、 $M_w/M_n=3.3$ ）125gを2リットルビーカーに入れ、これにメタノール920gを配合し、攪拌機を用いて溶解させた。次いで、純水313gを加えて沈殿物を生成させ、これを取り出して、分子量、分散度が制御された重縮合生成物（b）（ $M_w=4200$ 、 $M_w/M_n=2.3$ ）を得た。なお、GPC測定から求められるフェノール系モノマー、およびダイマーの含有量は、それぞれ0.49重量%、2.72重量%であった。

【0052】なお、GPC測定は、以下の装置、条件によって行った。

[ $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 測定におけるGPCの測定手段]

（1）試料20mgをTHF10mlに溶解し、試料溶液を調整する。

（2）（1）の試料溶液20 $\mu\text{l}$ を下記のGPC測定装置に注入し、35分間流してUV波長 $\lambda=280\text{nm}$ 付近で検出される試料の溶出時間を測定した。

（測定装置）ガードカラム（製品名「KF-G」；Shodex社製）と3本の分離カラム（6 $\mu\text{m}$ 粒径のステレンジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ8 $\mu\text{m}$ （径） $\times$ 300mm（長さ）、製品名「KF-805s」；Shodex社製）を備え、分離カラム温度は、オープンを使用して35℃に設定したGPC

測定装置（製品名「GPC SYSTEM 11」；Shodex社製）を用い、テトラヒドロフラン（THF）の溶離液の送液速度は、1.0ml/minの条件で行った。

【0053】[フェノール系モノマー、ダイマー量測定におけるGPCの測定手段]

（1）試料20mgをTHF10mlに溶解し、試料溶液を調整する。

（2）（1）の試料溶液10 $\mu\text{l}$ を下記のGPC測定装置に注入し、28分間流してUV波長 $\lambda=280\text{nm}$ 付近で検出される試料の溶出時間を測定した。

（測定装置）ガードカラム（製品名「KF-G」；Shodex社製）と3本の分離カラム（6 $\mu\text{m}$ 粒径のステレンジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ8 $\mu\text{m}$ （径） $\times$ 300mm（長さ）、製品名「KF-801」；Shodex社製）を備え、分離カラム温度は、オープンを使用して40℃に設定したGPC測定装置（製品名「GPC SYSTEM 11」；Shodex社製）を用い、テトラヒドロフラン（THF）の溶離液の送液速度は、1.0ml/minの条件で行った。

【0054】2. 置換反応

前記重縮合生成物（b）50gと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド4g（0.015モル）とを温度計、攪拌機、滴下ロートのついた1リットルの三口フラスコに入れ、これにジオキサン162gを加えて溶解させた後、滴下ロートからトリエチルアミン3.0g（0.030モル）を加え室温で2時間攪拌を続けた。その後、濃度35%塩酸水溶液4.7g（0.045モル）を加え、さらに室温で30分攪拌を続けた後、ろ別することで赤褐色の液体を得た。前記液体を、純水1リットルが入った2リットルビーカーに攪拌しながら加え、沈殿物を析出させた。前記沈殿物をろ別し、得られた固形分を酢酸ブチルに溶解させた後、溶液を濃縮し、さらに乳酸エチルを加え、酢酸ブチル-乳酸エチルの混合溶液（混合比2:8）を溶媒とした、全水酸基の水素原子の3.8モル%が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂の溶液を得た。

【0055】（合成例2） 酸架橋性材料の合成

テトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリル（三井サイテック社製、商品名「サイメル1172」）20重量部、ポリビニルアセタール樹脂（積水化学工業社製、商品名「エスレックKW-1」）80重量部および非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤（大日本インキ化学工業社製、商品名「メガファックR-08」）0.1重量部を水1900重量部に溶解し、固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過することによって、酸架橋性材料を得た。

【0056】

(実施例1)

(A) 成分: 100重量部

(合成例1の濃度50重量%アルカリ可溶性ノブラック樹脂溶液200g)

(B) 成分: 8.05重量部

(サリチル酸ベンジル)

(C) 成分: 0.25重量部

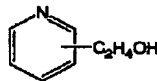
[2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン]

【0057】

【0058】

【化6】

10



(D) 成分: 15重量部

1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン/ビス(4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン=1/1(重量比)の混合物

(E) 成分: 0.50重量部

(3-(メチルスルホニル)オキシ-1,2,3-ベンゾトリアジン-4(3H)オン)

上記の各成分を乳酸エチル-酢酸ブチル混合溶媒(混合比2:8)55重量部に溶解した後、これを孔径0.1~0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0059】(実施例2および3)実施例1で用いた(E)酸発生剤の代わりに、α[[メチルスルホニル)オキシ]イミド]ベンゼンアセトニトリル(実施例2)、ジ(n-ブチルスルホニル)ジメチルグリオキシム(実施例3)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0060】(実施例4)(E)酸発生剤の添加量を0.2重量部に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0061】(実施例5)(E)酸発生剤の添加量を0.7重量部に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0062】(比較例1)(E)酸発生剤を添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0063】(比較例2)実施例1で用いた(A)成分の代わりに合成例1で合成した重縮合生成物(b)100重量部、および感光性成分として2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド2.0モルとのエステル化物10重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0064】以上実施例1~5、および比較例1、2で調製したポジ型ホトレジスト組成物について、上記(1)の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0065】

【表1】

	(1) 断面形状 膜厚6.0μm (パターン底部の寸法(幅))
実施例1	⊕ (0.30μm)
// 2	○ (0.35μm)
// 3	⊕ (0.30μm)
// 4	⊕ (0.35μm)
// 5	○ (0.30μm)
比較例1	⊕ (0.45μm)
// 2	×× (— μm)

【0066】表1の結果から明らかな通り、実施例1~5の組成物を用いた場合には、断面形状が良好で、耐熱性に優れるものであることがわかった。また酸架橋性材料を用いたプロセスにおいて、架橋が効率的に進行し、狭スペースパターン化が実現され、非常に高アスペクト比のスペースパターンが形成された。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、3.0μm以上、とくに6.0~8.0μm程度の厚膜条件下で、耐熱性に優れ、また酸の発生効率がいよスペースパターンの形成が可能で、幅0.8μm以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】スペースパターンの断面形状評価の尺度を示す模式図である。

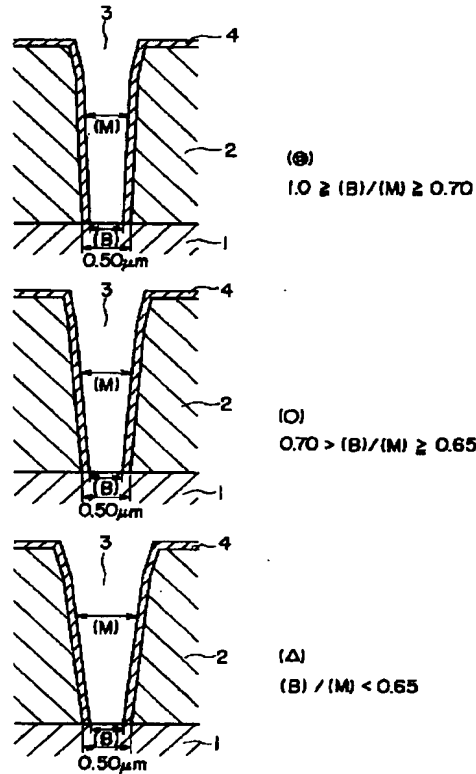
【符号の説明】

50

- 1 基板  
2 レジスト塗膜

- 3 スペースパターン  
4 酸架橋性材料膜

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月27日(2001.7.27)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】削除

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/027

C 0 8 G 8/28

B

// C 0 8 G 8/28

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 土井 宏介

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA10 AB17  
AB20 AC01 AD03 BE00 BE02  
BJ00 BJ05 CB29 CB56 FA29  
FA30 FA31 FA33  
2H096 AA27 AA30 BA10 EA02 HA01  
HA03 HA30 JA04  
4J002 CC071 EB106 EN136 EU186  
EV256 EV296 EW176 FD206  
4J033 CA02 CA12 CA29 CA44 CA46  
CB18 CD04 HA02 HA08 HA28  
HB10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image  
problems checked, please do not report these problems to  
the IFW Image Problem Mailbox.**